

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

12-008
09/24/01
09/960498
U.S. PTO
09/24/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 7月26日

出願番号

Application Number:

特願2001-225454

出願人

Applicant(s):

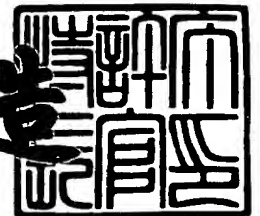
株式会社デンソー

株式会社日本自動車部品総合研究所

2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3076766

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1892

【提出日】 平成13年 7月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 田中 政一

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 近藤 寿治

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷1-4番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

 【氏名】 中西 友彦

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷1-4番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

 【氏名】 小池 和彦

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 近藤 高史

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 長谷 智実

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 伊藤 みほ

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-298019

【出願日】 平成12年 9月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105118

【包括委任状番号】 9105130

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック触媒体および触媒再生方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、被浄化ガス流れの上流側端面に近接して、被浄化ガス中の触媒被毒成分を捕集するトラップ層を設けたことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 2】 上記トラップ層が、表面に多孔質セラミックをコートした担体に、上記触媒被毒成分を吸着するトラップ成分を担持させてなる請求項 1 記載のセラミック触媒体。

【請求項 3】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、上記担体の被浄化ガス流れの少なくとも上流側端部に、被浄化ガス中の触媒被毒成分を吸着するトラップ成分を担持させて、該触媒被毒成分を捕集するトラップ層を設けたことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 4】 上記触媒成分が、貴金属からなる主触媒成分と、触媒被毒を受ける助触媒成分を有し、この助触媒成分を、上記被毒成分を吸着するトラップ成分として用いる請求項 1 ないし 3 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 5】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、触媒被毒を受ける触媒の近傍に、被浄化ガス中の触媒被毒成分との反応によって生成する化合物を分解する触媒を配置したことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 6】 上記セラミック担体は、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素が構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して触媒金属を直接担持可能であることを特徴とする請求項 1、3、5 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 7】 上記置換元素上に上記触媒成分が化学的結合により担持されていることを特徴とする請求項 1、3、5、6 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 8】 上記置換元素はその電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素である請求項 1、3、5、6 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 9】 上記セラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有しており、この細孔に対して触媒成分を直接担持可能であることを特徴とする請求項 1、3、5 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 10】 上記細孔が、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも 1 種類からなる請求項 1、3、5、9 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 11】 上記微細なクラックの幅が 100 nm 以下である請求項 10 記載のセラミック触媒体。

【請求項 12】 上記細孔の直径あるいは幅が、担持する触媒イオンの直径の 1000 倍以下の直径あるいは幅の細孔を有し、この細孔の数が 1×10^{11} 個/L 以上であることを特徴とする請求項 10 記載のセラミック触媒体。

【請求項 13】 上記基材セラミックがコーディエライトを主成分とし、上記細孔が、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥からなる請求項 10 記載のセラミック触媒体。

【請求項 14】 上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも 1 種類からなり、コーディエライトの単位結晶格子に欠陥を 1 個以上有するコーディエライト結晶を 4×10^{-6} % 以上含有する請求項 13 記載のセラミック触媒体。

【請求項 15】 上記セラミック担体の形状が、ハニカム状、ペレット状、粉体、フォーム体、繊維状および中空繊維状の少なくとも 1 種類からなることを特徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 16】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体を再生する方法であって、上記担体を加熱する加熱手段を設け、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、上記加熱手段により上記担体を加熱し、触媒被毒成分を分解除去することを特徴とする触媒再生方法。

【請求項 17】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担

体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体を再生する方法であって、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、酸もしくはアルカリを含む溶液あるいはガスと上記触媒成分を接触させて、触媒被毒成分を分解除去することを特徴とする触媒再生方法。

【請求項 1 8】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体を再生する方法であって、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、ガス雰囲気を変えることにより、触媒被毒成分を脱離させることを特徴とする触媒再生方法。

【請求項 1 9】 変更した上記ガス雰囲気が、減圧雰囲気、低酸素雰囲気もしくは還元雰囲気に晒し、触媒被毒成分を脱離させることを特徴とする請求項 1 8 記載の触媒再生方法。

【請求項 2 0】 上記再生処理を、上記セラミック触媒体を装置に取り付けた状態で、もしくは装置から取り外した状態で行う請求項 1 7 ないし 1 9 のいずれか記載の触媒再生方法。

【請求項 2 1】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体を再生する方法であって、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、上記触媒成分に付着している触媒被毒成分を物理的な方法にて除去することを特徴とする触媒再生方法。

【請求項 2 2】 上記物理的な方法として、上記触媒成分に振動を与える、ガスを吹き付ける、溶液で洗浄する、またはブラシで削ぎ落とす、のいずれかの方法を用いる請求項 2 1 記載の触媒再生方法。

【請求項 2 3】 上記物理的な方法を、パルス的もしくは連続的に行う請求項 2 1 記載の触媒再生方法。

【請求項 2 4】 上記物理的な方法を、表面に触媒を直接担持可能な多数の元素を有するセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体に適用する請求項 2 0 ないし 2 3 のいずれか記載の触媒再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒等に用いられるセラミック触媒体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、地球環境保護のため、自動車の燃費向上によるCO₂排出量の低減と排出ガスのクリーン化が要求されている。この対応策として、従来より三元触媒が広く使用され、さらに、ディーゼルエンジンではNO_x吸蔵還元触媒等の採用が急増している。これら触媒は、通常、高耐熱性のコーディエライトよりなるモノリス担体の表面を、 γ -アルミナ等の高比表面積材料で被覆（コート）し、Pt、Rh等の貴金属触媒を担持してなる。NO_x吸蔵還元触媒は、主触媒成分に加えてNO_x吸蔵材を助触媒として担持しており、NO_x吸蔵材は、リーン雰囲気で放出されるNO_xを吸着するので、これをリッチ雰囲気で放出させ、貴金属触媒により還元、無害化することができる。

【 0 0 0 3 】

従来の触媒で、高比表面積材料のコート層を形成するのは、従来のコーディエライト担体が、必要な量の触媒成分を担持させるに十分な比表面積を有していないからである。しかしながら、担体の表面に、高比表面積材料のコート層を形成することは、重量増加による熱容量増加をまねき、触媒の早期活性化の面で不利であり、セルの開口面積が低下するため圧損が増加するといった不具合がある。そこで、本発明者等は、先に、基材セラミック表面に結晶格子中の欠陥、100 nm以下の微細なクラック等からなる多数の細孔を有するセラミック担体を提案した（特願2000-104994）。このセラミック担体は、表面の多数の細孔に触媒を直接担持可能であり、比表面積を向上させるためにコート層を形成することなく、必要量の触媒成分を担持可能である。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このセラミック担体は、セル壁表面に開口する多数の細孔に触媒を直接担持させるため、セル内を流通する排ガスの影響を受けやすく、多孔質のコート層内に保持される従来の触媒より、触媒被毒によるダメージが大きい。

例えば、 NO_x 吸蔵材であるアルカリ金属、アルカリ土類金属は、排ガス中に含まれる硫黄被毒によって硫酸塩となり、 NO_x 吸着作用が失われる。また、三元触媒においても助触媒として添加される微量成分がダメージを受けるおそれがあった。

【0005】

そこで、本発明では、触媒を直接担持可能なセラミック担体を用いた触媒体において、排ガス中の被毒成分による触媒被毒を防止し、あるいは、被毒した触媒を再生することにより、耐被毒性を向上させることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、被浄化ガス流れの上流側端面に近接して、被浄化ガス中の触媒被毒成分を捕集するトラップ層を設けたことを特徴とする。

【0007】

上記構成によれば、触媒体の上流にトラップ層を設けたことによって、排ガス等の被浄化ガス中に含まれる触媒被毒成分を捕集することができるので、触媒体に流入するガスから触媒被毒成分を排除し、触媒被毒を防止して、耐被毒性を向上させることができる。

【0008】

この場合、請求項2のように、上記トラップ層を、表面に多孔質セラミックをコートした担体に、上記触媒被毒成分を吸着するトラップ成分を担持させて構成することができる。

【0009】

請求項3のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、上記担体の被浄化ガス流れの少なくとも上流側端部に、被浄化ガス中の触媒被毒成分を吸着するトラップ成分を担持させて、該触媒被毒成分を捕集するトラップ層を設けたものである。このように、上記トラップ層を、触媒体の上流端部に一体に設け

ることもでき、同様の効果が得られる。

【 0 0 1 0 】

請求項4のように、上記セラミック担体に担持される上記触媒成分が、貴金属からなる主触媒成分と、触媒被毒を受ける助触媒成分を有する時、この助触媒成分を、上記被毒成分を吸着するトラップ成分として用いることができる。上記助触媒成分は、上記被毒成分と反応しやすいので、触媒体上流でこれを除去し、触媒本体への影響を低減することができる。

【 0 0 1 1 】

請求項5のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、触媒被毒を受ける触媒の近傍に、被浄化ガス中の触媒被毒成分との反応によって生成する化合物を分解する触媒を配置したものである。

【 0 0 1 2 】

上記構成では、セラミック触媒体内への被毒成分の侵入を防止する代わりに、被毒により生成する化合物を分解することによって、触媒を再生可能とする。このようにしても、触媒被毒による性能低下を防止し、耐被毒性を向上することができる。

【 0 0 1 3 】

請求項6のように、上記セラミック担体としては、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも1種類またはそれ以上の元素を構成元素以外の元素と置換することにより、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能とした担体を用いることができる。

【 0 0 1 4 】

この場合、請求項7のように、上記置換元素上に上記触媒成分が化学的結合により担持されることが好ましい。触媒成分が化学的に結合されることにより、保持性が向上し、また、触媒成分が担体に均一分散して、凝集しにくくなるので、長期使用による劣化も小さい。

【 0 0 1 5 】

請求項8のように、上記置換元素には、その電子軌道にdまたはf軌道を有す

る少なくとも1種類またはそれ以上の元素と用いることができる。電子軌道に d または f 軌道を有する元素は、触媒成分と結合しやすいため、好ましい。

【0016】

請求項9のように、上記セラミック担体として、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有しており、この細孔に対して触媒成分を直接担持可能である担体を用いることもできる。

【0017】

請求項10のように、上記細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる。

【0018】

請求項11のように、上記微細なクラックの幅が100nm以下であると、担体強度を確保する上で好ましい。

【0019】

請求項12のように、触媒成分を担持可能とするには、上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の1000倍以下の直径あるいは幅を有するとよく、この時、上記細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上であると、従来と同等な量の触媒成分を担持可能となる。

【0020】

請求項13のように、上記基材セラミックには、コーディエライトを主成分とするセラミックが用いられ、上記細孔は、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥とすることができる。コーディエライトは耐熱衝撃性に優れるため、自動車排ガス用の触媒体として好適である。

【0021】

この場合、請求項14のように、上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類からなる。そして、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有するようにすると、従来と同等な量の触媒成分を担持可能となる。

【 0 0 2 2 】

請求項 1 5 のように、上記セラミック担体は、ハニカム状、ペレット状、粉体、フォーム体、繊維状および中空繊維状といった担体形状とすることができ、これらのうち少なくとも 1 種類を採用することができる。

【 0 0 2 3 】

請求項 1 6 は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な担体セラミックに、触媒成分を直接担持させてなるセラミック触媒体を再生する方法であって、上記担体を加熱する加熱手段を設け、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、上記加熱手段により上記担体を加熱し、触媒被毒成分を分解除去することにより触媒再生を行う。

【 0 0 2 4 】

上記加熱手段により外部から熱エネルギーを加えることによって、被毒により生成する化合物を分解し、被毒成分を除去して触媒を再生することもできる。このように定期的に加熱して、触媒機能を回復させ、耐被毒性を向上することができる。

【 0 0 2 5 】

請求項 1 7 の触媒再生方法では、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、酸もしくはアルカリを含む溶液あるいはガスと上記触媒を接触させて、触媒被毒成分を分解除去する。

【 0 0 2 6 】

触媒を被毒させた成分を、酸もしくはアルカリを含む溶液やガスに溶解、または分解させて、被毒成分を除去し、触媒機能を回復させることもできる。

【 0 0 2 7 】

請求項 1 8 の触媒再生方法では、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、ガス雰囲気を変えることにより、触媒被毒成分を脱離させる。具体的には、請求項 1 9 のように、上記触媒を、減圧雰囲気、低酸素雰囲気もしくは還元雰囲気に晒すことで、触媒被毒成分を脱離させることができる。

【 0 0 2 8 】

請求項 2 0 の触媒再生方法では、上記請求項 1 7 ないし 1 9 に示した再生処理

を、上記セラミック触媒体を装置に取り付けた状態、もしくは装置から取り外した状態で行う。これら再生処理は、装置に取り付けたまま行うこともできるが、装置への負荷が大きい場合には、装置外へ取り出して処理を行ってもよい。

【0029】

請求項21の触媒再生方法では、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、上記触媒に付着している触媒被毒成分を物理的な方法にて除去する。具体的には、請求項22のように、上記物理的な方法として、上記触媒に振動を与える、ガスを吹き付ける、溶液で洗浄する、またはブラシで削ぎ落とす、のいずれかの方法を用いることができる。

【0030】

請求項23のように、上記物理的な方法は、パルス的もしくは連続的に行うことができる。また、請求項24のように、上記物理的な方法は、表面に多数の触媒を直接担持可能な元素を有するセラミック担体に触媒を直接担持させてなるセラミック触媒体に適している。元素上に直接担持された触媒粒子の結合力は、細孔に担持された触媒粒子の結合力より強いので、上記物理的な力が触媒に与える影響を小さくすることができる。

【0031】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。図1(a)において、本発明のセラミック触媒体1は、例えば、 NO_x 吸蔵還元触媒等に適用されるもので、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能なセラミック担体に、触媒を担持させてなる。その上流側には、本発明の特徴部分である触媒被毒トラップ層2が近接して配置される。セラミック触媒体1において、セラミック担体の基材としては、例えば、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分とするものが好適に用いられ、これをハニカム状に成形、焼成して担体とする。

【0032】

コーディエライト以外にも、アルミナ、スピネル、チタン酸アルミニウム、炭化珪素、ムライト、シリカーアルミナ、ゼオライト、ジルコニア、窒化珪素、リ

ン酸ジルコニウム等のセラミックを用いることができる。また、ハニカム構造体に限らず、ペレット状、粉体状、フォーム体状、中空繊維状、繊維状等、他の形状とすることもできる。

【0033】

セラミック担体は、基材セラミックの表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の細孔ないし元素を有しており、この細孔ないし元素に対して触媒金属を直接担持可能となっている。触媒成分を直接担持可能な細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなり、複数種類を組み合わせて形成することもできる。触媒成分を直接担持可能な元素は、基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも1種類またはそれ以上の元素を、構成元素以外の元素と置換することにより導入される元素である。このような細孔ないし元素を有することによって、 γ -アルミナ等の高比表面積のコート層を形成することなく、触媒成分を担持可能とする。

【0034】

NO_x 吸蔵還元触媒に適用される場合、触媒成分として、通常、主触媒成分となる貴金属と、助触媒成分となる NO_x 吸蔵能を有する金属が担持される。 NO_x 吸蔵能を有する金属としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類、遷移金属等が挙げられる。触媒成分を担持させる方法等については後述する。

【0035】

ここで、基材セラミックの表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体について説明する。担持される触媒成分イオンの直径は、通常、0.1nm程度であるので、コーディエライトの表面に形成される細孔は、直径あるいは幅が、0.1nm以上であれば、触媒成分イオンを担持可能であり、セラミックの強度を確保するには、細孔の直径あるいは幅が触媒成分イオンの直径の1000倍（100nm）以下で、できるだけ小さい方が好ましい。好ましくは、1～1000倍（0.1～100nm）とする。細孔の深さは、触媒成分イオンを保持するために、その直径の1/2倍（0.05nm）以上とすることが好ましい。この大きさに、従来と同等な量の触媒成分（1.5g/L）を担

持可能とするには、細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上、好ましくは 1×10^{16} 個/L以上、より好ましくは 1×10^{17} 個/L以上であるとよい。

【0036】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

【0037】

具体的には、コーディエライトハニカム構造体が、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類を単位結晶格子に1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上、好ましくは、 $4 \times 10^{-5}\%$ 以上含有する、あるいは、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-8} 個以上、好ましくは、 4×10^{-7} 個以上含有すると、セラミック担体の細孔の数が上記所定数以上となる。次にこの細孔の詳細と形成方法について説明する。

【0038】

結晶格子に酸素欠陥を形成するには、特願2000-104994に記載したように、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、Si(4+)、Al(3+)、Mg(2+)と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の

電荷を有する O^{2-} を放出し、酸素欠陥が形成される。

【0039】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素である Si 、 Al 、 Mg の少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有する O^{2-} を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。この場合の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようにする。あるいは、電気的中性を維持するために、 Si 、 Al 、 Mg の一部を放出し、空孔が形成される。なお、これら欠陥の大きさは数オングストーム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない

【0040】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライト中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が47重量%未満（酸素欠陥）または48重量%より多く（格子欠陥）なるようにするのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.2より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が48重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.6より多くなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より大きくまたは小さくなる。

【0041】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミック表面の微細なクラックは、コーディエライト担体に、熱衝撃または衝撃波を与えることによって、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数形成される。担体の強度を確保するためには、クラックは小さい方がよく、幅が約100nm以下、好ましくは約10nm程度

ないしそれ以下であるとよい。

【 0 0 4 2 】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライト担体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライト担体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライト担体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム担体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

【 0 0 4 3 】

コーディエライト担体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライト担体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。微細なクラックの発生量は、アモルファス相の量によって制御できる。また、熱衝撃の代わりに、超音波や振動等の衝撃波を与えることもでき、コーディエライト構造内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなった時に、微細なクラックが発生する。この場合の微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギーにより制御できる。

【 0 0 4 4 】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミックを構成する元素の欠損は、液相法によりコーディエライト構成元素や不純物が溶出することによって形成される。例えば、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属またはアモルファス相自身が

、高温高压水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成され、これら元素の欠損が細孔となって、触媒を担持可能とする。または、気相法により、化学的または物理的に欠損を形成することもできる。例えば、化学的方法としてはドライエッチングが、物理的方法としてはスパッタエッチングが挙げられ、エッチング時間や供給エネルギー等により、細孔量を制御できる。

【 0 0 4 5 】

さらに、元素置換によって、セラミック表面に触媒担持能を有する元素を多数配置したセラミック担体を用いることもできる。この場合、セラミックの構成元素、例えば、コーディエライトの Si、Al、Mg と置換される元素は、これら構成元素よりも担持される触媒成分との結合力が大きく、触媒成分を化学的結合により担持可能な元素が用いられる。具体的には、これら構成元素と異なる元素で、その電子軌道に d または f 軌道を有する元素が挙げられ、好ましくは d または f 軌道に空軌道を有するか、または酸素状態を 2 つ以上持つ元素が用いられる。d または f 軌道に空軌道を有する元素は、担持される触媒成分とエネルギー準位が近く、電子の授与が行われやすいため、触媒成分と結合しやすい。また、酸化状態を 2 つ持つ元素も、電子の授与が行われやすく、同様の作用が期待できる。

【 0 0 4 6 】

d または f 軌道に空軌道を有する元素の具体例には、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Pt 等が挙げられ、これら元素のうちの少なくとも 1 種類またはそれ以上を用いることができる。これら元素のうち、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Pt は、酸素状態を 2 つ以上持つ元素であり。酸素状態を 2 つ以上持つ元素の具体例としては、その他、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Au 等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

これら置換元素で、セラミックの構成元素を置換する場合には、上述したように、セラミック原料中に置換元素を添加、混練する方法を採用することもできる

が、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしておき、通常の方法で、混練、成形、乾燥させた後、置換元素を含む溶液に含浸させることもできる。これを溶液から取り出し、乾燥させた後、大気雰囲気中で脱脂、焼成する。このように成形体に含浸させる方法を用いると、成形体表面に置換元素を多く存在させることができ、その結果、焼成時に表面で元素置換がおきて固溶体を生じやすくなるので、好ましい。

【 0 0 4 8 】

置換元素の量は、総置換量が、置換される構成元素の原子数の 0. 0 1 % 以上 5 0 % 以下、好ましくは 5 ~ 2 0 % の範囲となるようにするのがよい。なお、置換元素が、セラミックの構成元素と価数の異なる元素である場合には、上記したように、価数の差に応じて格子欠陥または酸素欠陥が同時に生じるが、置換元素を複数使用し、置換元素の酸化数の和と、置換される構成元素の酸化数の和と等しくなるようにすれば、欠陥は生成しない。このように、全体として価数の変化がないようにし、触媒成分を置換元素との結合によってのみ担持させるようにしてもよい。

【 0 0 4 9 】

このセラミック担体に、触媒成分として、主触媒成分となる Pt、Rh、Pd 等の貴金属と、助触媒成分となる NO_x 吸蔵能を有する金属を担持することで、NO_x 吸蔵還元触媒となるセラミック触媒体 1 が容易に得られる。NO_x 吸蔵能を有する金属元素としては、例えば、Na、K、Rb、Cs、Fr 等のアルカリ金属元素、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra 等のアルカリ土類金属元素が挙げられ、これらのうち少なくとも 1 種類の金属元素を用いることで、セラミック担体に NO_x 吸蔵能を持たせることができる。また、Sc、Y、La、Ce 等の希土類元素や、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr 等の遷移金属を用いても、NO 吸蔵能を付与することができる。

【 0 0 5 0 】

触媒成分を担持する場合には、触媒成分を溶媒に溶解して、コーディエライトハニカム構造体に含浸させる。これにより、格子欠陥やクラック等の細孔内に触媒成分が保持され、または、置換元素上に触媒成分が化学的に結合して、 γ - α

ルミナのコートなしに、 0.1 g/L 以上の触媒成分を担持することができる。触媒成分を担持させるための溶媒は水でもよいが、本発明のコーディエライトハニカム構造体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばメタノール等のアルコール系溶媒を用いるとより好ましい。水のように表面張力の大きい溶媒は、細孔内に浸透しにくいいため、細孔を十分に活用できない場合があるが、表面張力の小さな溶媒を用いることで、微細な細孔内にも入り込むことができる。触媒成分を含浸させた担体は、次いで、乾燥させた後、 $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ で焼付ける。

【0051】

助触媒成分である NO_x 吸蔵能を有する金属元素を、上記方法でセラミック担体に担持させる場合には、主触媒成分と同時に担持しても、別工程で担持してもよい。また、 NO_x 吸蔵能を有する金属元素を担持させる他の方法として、セラミック担体の細孔が結晶格子中の欠陥からなる場合に、細孔を形成するための置換元素を NO_x 吸蔵能を有する金属元素とする、または、触媒成分を化学的に結合させるための置換元素を NO_x 吸蔵能を有する金属元素とすることもできる。この方法を採用すると、 NO_x 吸蔵能を有する金属元素を担持する工程を省略することができる。

【0052】

例えば、 NO_x 吸蔵能を有する K 等のアルカリ金属元素、 Ba 等のアルカリ土類金属元素は、それぞれ価数が $1+$ 、 $2+$ であるため、価数の異なるセラミック構成元素と置換する形でセラミック中に含有させると、上述した細孔となる欠陥形成方法の③、④で説明したのと同様に価数の変化を補うために酸素の過不足が生じ、結晶格子に酸素欠陥または格子欠陥が形成される。コーディエライトの場合、構成元素の価数は、 Si ($4+$)、 Al ($3+$)、 Mg ($2+$)であるので、欠陥形成元素としてアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素を使用し、より価数の大きな構成元素の位置に置換させることで、酸素欠陥からなる細孔を形成するとともに、 NO_x 吸蔵能を発現することができる。置換方法は、上記③、④で説明したのと同様で、 Si 源、 Al 源の少なくとも一部を、欠陥形成元素の化合物に代えたコーディエライト原料を用いればよい。

【 0 0 5 3 】

ところで、助触媒成分である、K等のアルカリ金属元素、Ba等のアルカリ土類金属元素等は、排ガス中に含まれる NO_x と反応して硝酸塩を形成することにより NO_x を吸着し、還元雰囲気の際に放出する。ところが、排ガス中に触媒被毒成分となる硫黄が存在すると、この硫黄と結合して硫酸塩を形成し、 NO_x 吸蔵材としての機能が失われる問題がある。

【 0 0 5 4 】

そこで、本発明では、セラミック触媒体1の上流側端面に近接して、被浄化ガス中の触媒被毒成分を捕集するトラップ層2を設ける。ここでは、図1(b)のように、このトラップ層2を、表面に細孔等を形成することなく通常の方法で作製したハニカム担体に、 γ -アルミナ等の多孔質セラミックを薄くコートし、触媒被毒成分を吸着するトラップ成分を担持させて構成する。コート層を形成することで被毒成分を捕集しやすくなる。セラミック担体の基材としては、例えば、コーディエライトを主成分とするものが好適に用いられ、セラミック触媒体1と同一形状のハニカム状に成形、焼成して担体とする。担体の流路方向の長さは、通常、セラミック触媒体1よりも短く形成される。

【 0 0 5 5 】

被毒成分を吸着するトラップ成分には、触媒被毒を受ける成分、つまり、 NO_x 吸蔵還元触媒であれば、助触媒成分であるアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素等が好適に用いられる。例えば、セラミック触媒体1においてアルカリ土類金属元素であるBaを助触媒成分として用いた場合には、図1(b)のように、触媒被毒成分を吸着するトラップ成分としてもBaを用い、通常のハニカム担体の表面に γ -アルミナ等のコート層を形成する際に同時に担持させればよい。担持方法としては、 γ -アルミナを水に溶かし、この溶液にBaの化合物、例えば硝酸バリウムを溶かして、攪拌した後、ハニカム担体を浸漬して、乾燥させ、500～800℃で焼成してトラップ層2とする。この際のコート層の厚さは、例えば1 μm 程度に薄く形成すればよい。

【 0 0 5 6 】

このトラップ層2を、セラミック触媒体1の上流に配置することで(図1(a

))、触媒被毒を受けやすいBaを用いて、排ガス中の被毒成分である硫黄を吸着し、硫酸バリウムとして、捕集することができる。よって、セラミック触媒体1に流入するガス中の触媒被毒成分を除去されるので、セラミック触媒体1に助触媒成分として担持されるBaの被毒を防止し、耐被毒性を向上させることができる。ここで、トラップ層2に必要な、触媒被毒成分を吸着するトラップ成分の担持量は、セラミック触媒体1の触媒金属の20mol%以上とするのがよい。これは、セラミック触媒体1が劣化すると、通常、20%程度浄化性能が低下することから、この性能低下が全て被毒によるものと考えれば、少なくとも20mol%以上を担持させることが必要になるからである。

【0057】

図2(a)のように、トラップ層2をセラミック触媒体1と一体に設けることもできる。この場合には、被毒成分を吸着するトラップ成分が、他の触媒とともにセラミック触媒体1の担体に直接担持されることになる。ここでは、担体の上流側端部Aに、被毒成分を吸着するトラップ成分を担持してトラップ層2としているが、例えば、担体の全体に分散担持させても、上流側から下流側へ向けて濃度を変化（高濃度から低濃度へ）させてもよい。担持方法としては、図2(b)のように、例えば、助触媒成分であるBaを置換元素として細孔となる欠陥を形成したセラミック担体に、主触媒成分である貴金属を担持させたセラミック触媒体1を得、そのトラップ層2形成部位を、さらに、硝酸バリウム0.2mol/Lのエタノール溶液に浸漬、乾燥させて、500～800℃で焼付ける方法が採用される。この時、図2(b)のように、トラップ層2形成部位において、主触媒成分である貴金属を取り囲むように担持されるとより好ましい。

【0058】

上記実施の形態では、本発明をNO_x吸蔵還元触媒に適用した例について説明したが、他の触媒においても、触媒被毒を受ける成分と同じものを、触媒被毒成分を吸着するトラップ成分として担持させたトラップ層2を設けることによって、被毒成分を捕集し、セラミック触媒体1の被毒を防止することができる。例えば、三元触媒として使用した時に、貴金属触媒とともに担持され、同様に排ガス中の硫黄の影響を受けやすいZn、Pb、Fe等の助触媒成分についても、これ

らをを担持させたトラップ層 2 によって、同様の効果が得られる。

【 0 0 5 9 】

また、図 3 に第 3 の実施の形態として示すように、トラップ層 2 を設ける代わりに、セラミック触媒体 1 の触媒再生装置として、セラミック触媒体 1 を加熱するヒータ 3 等の加熱手段を設け、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、通電手段 4 により上記ヒータ 3 に通電してセラミック触媒体 1 を加熱し、触媒被毒成分を分解除去するようにしてもよい。例えば、 NO_x 吸蔵還元触媒であれば、 650°C 以上の高温で 1 分間以上維持する制御を行うことにより、Ba の触媒性能を回復することができる。

【 0 0 6 0 】

さらに、 NO_x 吸蔵還元触媒において、セラミック触媒体 1 に主触媒である Rh を過剰に担持させ、リッチ雰囲気（還元雰囲気）の時に、 H_2 を多く発生させて、硫酸塩： BaSO_4 を分解するようにしてもよい。

【 0 0 6 1 】

以上のように、本発明によれば、セラミック触媒体 1 の触媒被毒を防止して、その耐被毒性を大きく向上させることができる。なお、図 1 (a) では、構成を分かりやすくするために、セラミック触媒体 1 とトラップ層 2 を間隔をおいて配置しているが、密接させて配置してももちろんよい。

【 0 0 6 2 】

セラミック触媒体 1 を再生する方法としては、これら以外にも、例えば、酸またはアルカリを含む溶液やガスを、セラミック触媒体 1 と接触させてもよい。触媒被毒成分の主なものは、排ガス中の SO_x と触媒もしくは担体を構成する金属とが反応して生成する硫酸塩か、あるいは潤滑油中に含まれる金属の酸化物うあ硫化物である。これらの物質は、酸またはアルカリを用いて分解あるいは溶解させることが可能で、容易に触媒性能を回復できる。

【 0 0 6 3 】

また、被毒したセラミック触媒体 1 を、減圧雰囲気、低酸素雰囲気もしくは還元雰囲気に晒すと、酸化物からの酸素放出や硫酸塩の分解が起こりやすくなる。従って、このようにガス雰囲気を変えることによって、触媒再生が可能である

。なお、この反応は、触媒を加熱することで起こりやすくなるので、加熱を併用することによって、触媒再生を促進することができる。

【0064】

ここで、これら溶液やガスによる再生方法は、セラミック触媒体1を使用する装置に取り付けた状態のまま行うこともできるが、酸やアルカリ、減圧、低酸素、還元雰囲気により装置に大きな負荷がかかるため、装置から取り外して再生処理を行うことで、装置への負荷を軽減することができる。

【0065】

加熱や薬品等を用いた化学的方法の他、触媒被毒成分を物理的な方法にて除去することもできる。具体的には、被毒したセラミック触媒体1にバイブレータや超音波発生器等を用いて振動を与える方法や、高圧のガスをセラミック触媒体1にパルスもしくは連続的に吹き付ける方法で、結合力の弱い被毒物質を触媒から剥離させることができる。また、セラミック触媒体1を水に浸すか、ハニカムの目開きにパルスもしくは連続的に流し込むことで、水溶性の被毒物質および結合力の弱い被毒物質を取り除くことができる。アルコール、その他の洗浄液を用いたり、同時に振動を与えてもよい。さらに、セラミック触媒体1表面の被毒物質を、ブラシ（はけ）を用いて擦り落としてもよい。

【0066】

加熱や薬品等を用いた化学的方法による再生処理は、条件によっては触媒活性点に悪影響を与えることがあるため、このようなおそれがある場合には、物理的な方法にて再生するとよい。水による洗浄や振動による除去は、触媒活性点に直接影響を与えることがなく、好ましい。

【0067】

従来の三元触媒のように、セラミック担体に γ -アルミナをコートし、その上に触媒を担持した場合、 γ -アルミナは硝酸や王水、塩酸、硫酸に弱く、これら酸に浸けると担体と γ -アルミナの結合が切れやすい。つまり、三元触媒は、酸処理すると担体から γ -アルミナとともに触媒が剥離してしまう。また、 γ -アルミナコート層は、振動や水の吹き付けといった処理によっても剥離しやすいため、再生処理が難しい。これに対し、本発明の触媒を直接担持したセラミック触

媒体 1 は、種々の再生処理を採用することができる。

【0068】

なお、上記触媒再生方法は、触媒を欠陥等の細孔に直接担持したセラミック触媒体 1 と、置換した元素上に直接担持したセラミック触媒体 1 のいずれにも適用することができるが、特に、置換した元素上に直接担持したセラミック触媒体 1 の場合は、触媒粒子の結合力が、細孔に担持された触媒粒子の結合より強いので、再生処理の影響が小さく、また、再生処理を繰り返しても劣化しにくく、耐久性に優れる。

【0069】

図 4 に、上記した種々の再生処理方法を、本発明のセラミック触媒体 1 に適用した後の、触媒性能を測定した結果を示す（実施例 1～5）。

ここで、実施例 1 は、酸洗浄により再生処理した場合で、実車エンジン排ガスに曝したセラミック触媒体 1（劣化品）を、1 規定の硝酸水溶液中に室温で 30 分間浸した。その後、セラミック触媒体 1 を溶液から取り出し、蒸留水ですすいだ後、100℃で乾燥させた。

【0070】

また、実施例 2 は、アルカリによる再生処理例で、同様のセラミック触媒体 1（劣化品）を、1000 ppm の NH_3 を含むガス中に、500℃で 1 時間曝した。1 時間後、 NH_3 の供給を止め、装置内を空気で置換した後、500℃で焼成した。さらに、焼成雰囲気による再生処理例として、同様のセラミック触媒体 1（劣化品）を、 N_2 気流中、700℃で 3 時間焼成したもの（実施例 3）、および H_2 気流中、700℃で 3 時間焼成したもの（実施例 4）、物理的方法による再生処理例として、同様のセラミック触媒体 1（劣化品）の目開きに対し、5 kgf/cm² の圧力のエアを、5 分間吹き付けたものを用意した。

【0071】

実施例 1～5 の方法で再生したセラミック触媒体 1 のそれぞれに対し、500 ppm の $\text{C}_3\text{H}_6 + 5\%\text{O}_2$ の反応ガスを用いて、燃焼特性を測定した。図 4 は、50%浄化の温度を示すもので、いずれも再生処理前の触媒体（ブランク）の温度 285℃よりも低くなっており、触媒性能の回復が確認された。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

（a）は本発明の第 1 の実施の形態におけるトラップ層とセラミック触媒体の配置を示す全体斜視図、（b）はその部分拡大図である。

【図 2】

（a）は本発明の第 2 の実施の形態におけるトラップ層とセラミック触媒体の配置を示す全体斜視図、（b）はその部分拡大図である。

【図 3】

本発明の第 3 の実施の形態を示すセラミック触媒体の全体構成図である。

【図 4】

本発明の実施例における再生処理結果を示す図である。

【符号の説明】

1 セラミック触媒体

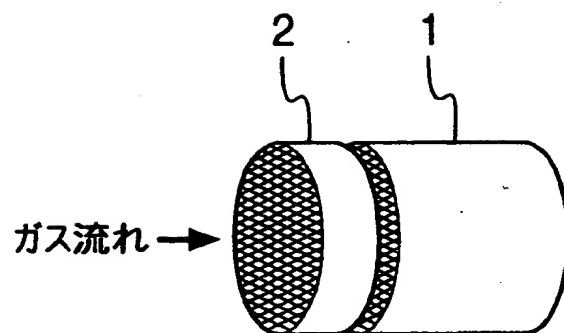
2 トラップ層

【書類名】

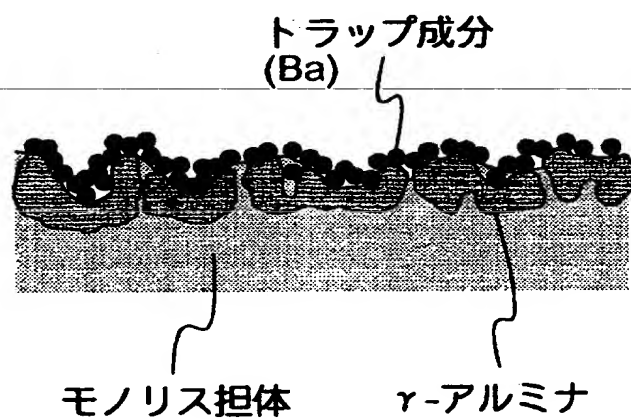
図面

【図 1】

(a)

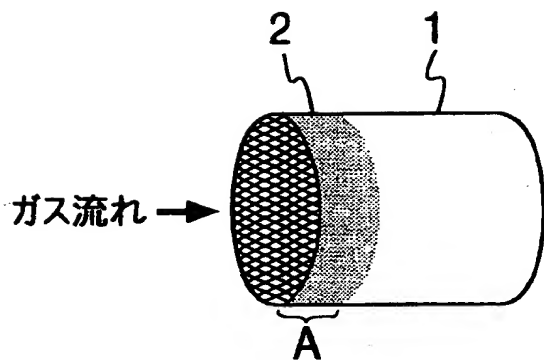


(b)

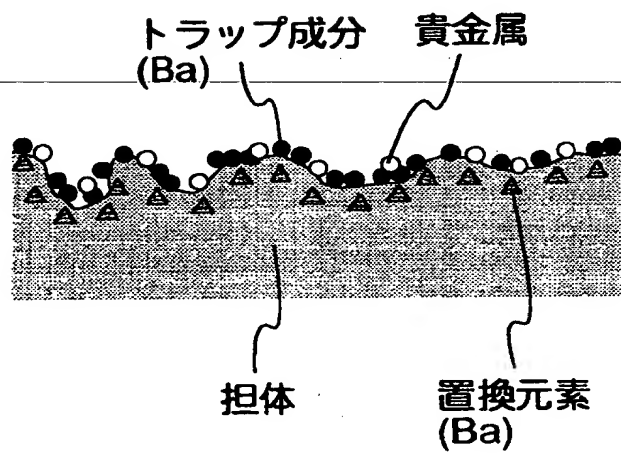


【図2】

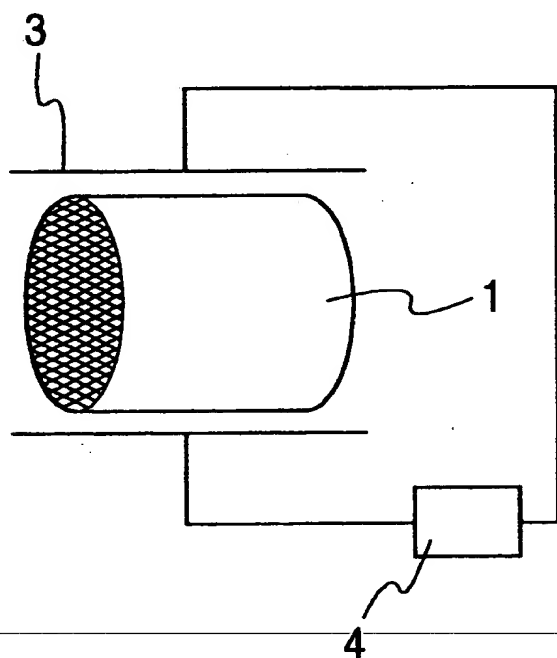
(a)



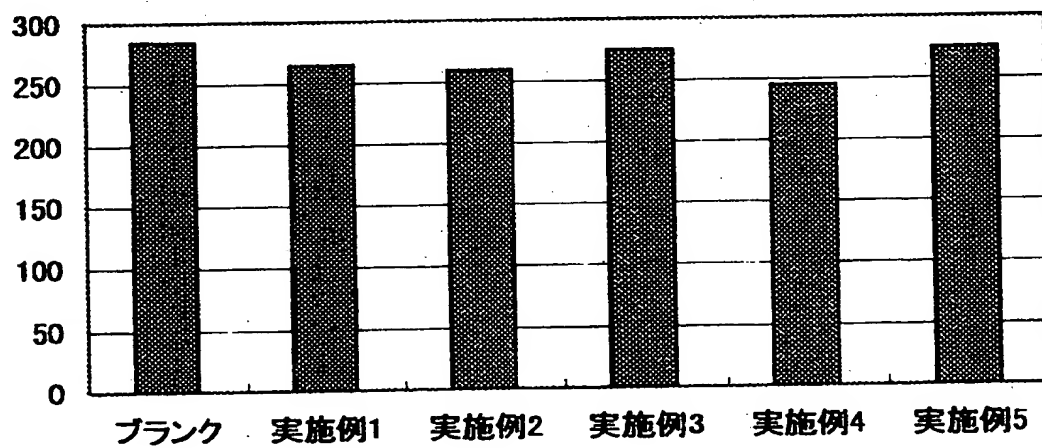
(b)



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒を直接担持可能なセラミック担体を用いた触媒体において、排ガス中の被毒成分による触媒被毒を防止し、あるいは、被毒した触媒を再生することにより、耐被毒性を向上させる。

【解決手段】 コーディエライトの構成元素の一部を置換して触媒を直接担持可能としたセラミック担体に、主触媒成分と助触媒成分を直接担持させてセラミック触媒体とし、その上流側に、排ガス中の触媒被毒成分である硫黄を捕集するトラップ層を設ける。トラップ層により、排ガス中に含まれる硫黄を捕集することができるので、触媒体に流入するガスから触媒被毒成分を排除し、触媒被毒を防止する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日
[変更理由] 名称変更
住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名 株式会社デンソー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所